

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-158138

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月15日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 7 C 255/55

C 0 7 C 255/55

C 0 9 K 19/20

C 0 9 K 19/20

G 0 2 F 1/13

5 0 0

G 0 2 F 1/13

5 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号

特願平9-325972

(22) 出願日

平成9年(1997)11月27日

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社

東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 竹原 貞夫

千葉県佐倉市春路2-23-16

(72) 発明者 大澤 政志

埼玉県北足立郡伊奈町大字小針内宿1897番地

(72) 発明者 高津 晴義

東京都東大和市仲原3-6-27

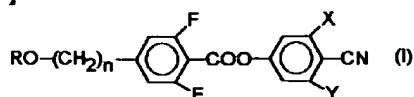
(74) 代理人 弁理士 高橋 勝利

(54) 【発明の名称】 安息香酸フェニル誘導体とそれを含有する液晶組成物

(57) 【要約】

【構成】 一般式 (I)

【化1】



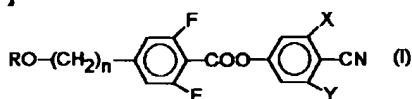
(R: C数1~7の直鎖状のアルキル基、n: 1~5の整数、X及びY: 独立的にH原子又はF原子) の安息香酸フェニル誘導体及びこれを含有する液晶組成物。

【効果】 本発明の化合物は、熱、光、水に対し化学的に安定で、本発明の提供する合成方法に基づき工業的にも容易に製造でき、また、誘電率異方性が極めて大きいので、現在汎用のホスト液晶組成物に添加することによりその閾値電圧を大幅に低減することができ、しかも液晶性にも優れ、従来液晶との相溶性も良好である。従って、温度範囲が広く、低電圧駆動が可能な特にSTN液晶表示素子用の液晶材料の構成成分として非常に有用である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(Ⅰ)

【化1】



(式中、Rは炭素原子数1～7の直鎖状のアルキル基を表し、nは1～5の整数を表し、X及びYはそれぞれ独立に水素原子又はフッ素原子を表す。)で表される安息香酸フェニル誘導体。

【請求項2】 一般式(Ⅰ)においてnが1を表すところの請求項1記載の安息香酸フェニル誘導体。

【請求項3】 一般式(Ⅰ)においてXがフッ素原子を表し、Yが水素原子を表すところの請求項1又は2記載の安息香酸フェニル誘導体。

【請求項4】 請求項1、2又は3記載の一般式(Ⅰ)で表される化合物を含有する液晶組成物。

【請求項5】 請求項4記載の液晶組成物を構成要素とする液晶表示素子。

【請求項6】 STN表示方式による請求項5記載の液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電気光学的液晶表示材料として有用な、安息香酸フェニル誘導体誘導体である液晶性化合物とそれを含む液晶組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】液晶表示素子は、時計、電卓をはじめとして、各種測定機器、自動車用パネル、ワープロ、電子手帳、プリンター、パソコン、テレビ等に用いられるようになっている。液晶表示方式としては、その代表的なものにTN(ねれネマチック)型、STN(超ねれネマチック)型、DS(動的光散乱)型、GH(ゲスト・ホスト)型あるいは高速応答が可能なFLC(強誘電性液晶)等を挙げることができる。また駆動方式としても従来のスタティック駆動からマルチプレックス駆動が一般的になり、単純マトリックス駆動からさらにアクティブマトリックス駆動が実用化されている。

【0003】現在、ノートパソコンや液晶テレビ等の高精細表示には、アクティブマトリックス駆動方式が主流となりつつあるが、製造コストが高く、大画面化が容易でないなど、従来からの問題点は依然解決されたとはいえない。

【0004】一方、単純マトリックス駆動によるSTN表示方式はアクティブマトリックス駆動方式と比較すると製造コストが低く、大画面化も比較的容易である。最大の問題点であった表示品質も、駆動法の改良により大幅に向上し、カラー表示はもとより、ある程度の動画表示も可能となり、コンピューター用大型モニターへの搭

載も開始されている。

【0005】これらのSTN表示方式に用いられる液晶材料にはその用途に応じて種々の特性が要求されているが、1)低電圧駆動性、2)高速応答性、及び3)化学的安定性は他の表示方式にも共通して非常に重要である。

【0006】液晶素子の駆動電圧を低減するためには液晶組成物の閾値電圧(V_{th})を低くする必要がある。ここで、閾値電圧(V_{th})は式(Ⅰ)

【0007】

【数1】

$$V_{th} = k \sqrt{\frac{K}{\Delta \epsilon}} \quad (II)$$

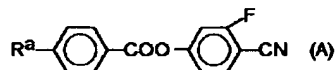
【0008】(式中、Kは弾性定数を、Δは誘電率異方性を、kは比例定数を表す。)で表されることから、閾値電圧を低くするためには誘電率異方性(Δ)を大きくすることが有効である。その目的から、液晶組成物中には誘電率異方性の極めて大きい化合物(以下、強P化合物と称する。)が添加されることが多い。

【0009】現在よく用いられている強P化合物として

20 は一般式(A)

【0010】

【化2】

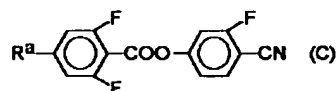
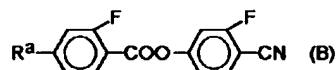


【0011】(式中、R^aはアルキル基を表す。)で表される安息香酸エステル化合物をあげることができる。この一般式(A)の化合物は誘電率異方性が大きいために閾値電圧の低減効果が比較的大きく、また応答性にも優れるという特長を有する。しかしながら、液晶素子における低電圧化の要求には充分応えられなくなっているのが実情である。

【0012】一般式(A)の化合物において、その安息香酸ユニットにさらにフッ素原子を導入した一般式(B)あるいは一般式(C)

【0013】

【化3】



【0014】(式中、R^aはアルキル基を表す。)で表される化合物も報告(特表平3-503637号公報)されている。これらはいずれも一般式(A)の化合物と比較すると誘電率異方性が大きく、特に一般式(C)の化合物では著しく大きく、従って閾値電圧の低減効果においてもさらに改善が可能である。

50 【0015】しかしながら、これらにおいても低電圧化

要求に決して満足できるものではなく、また、特に一般式(C)の化合物の場合ではその応答性が一般式(A)の化合物の場合と比較して劣るという問題点もあった。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、その誘電率異方性が非常に大きい強P化合物であって、その添加により液晶組成物の閾値電圧の低減効果に極めて優れ、かつその応答性を劣化させることのない新規液晶化合物を提供することにある、またそれを用いて、特にSTN液晶表示用に適した実用的な液晶組成物を提供することにある。

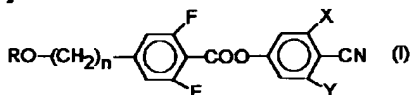
【0017】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決するために、

1. 一般式(I)

【0018】

【化4】



【0019】(式中、Rは炭素原子数1~7の直鎖状のアルキル基を表し、nは1~5の整数を表し、X及びYはそれぞれ独立的に水素原子又はフッ素原子を表す。)で表される安息香酸フェニル誘導体。

2. 一般式(I)においてnが1を表すところの上記1記載の安息香酸フェニル誘導体。

3. 一般式(I)においてXがフッ素原子を表し、Yが水素原子を表すところの上記1又は2記載の安息香酸フェニル誘導体。

4. 上記1、2又は3記載の一般式(I)で表される化合物を含有する液晶組成物。

5. 上記4記載の液晶組成物を構成要素とする液晶表示素子。

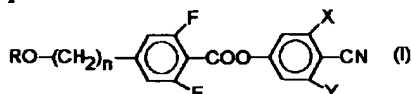
6. STN表示方式による上記5記載の液晶表示素子。を前記課題の解決手段として見出した。

【0020】

【発明の実施の形態】以下に本発明の一例について説明する。本発明は、一般式(I)

【0021】

【化5】



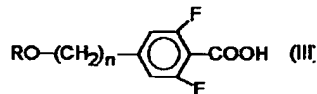
【0022】で表される安息香酸フェニル誘導体である新規液晶化合物を提供する。式中、Rは炭素原子数1~7の直鎖状のアルキル基を表すが、炭素原子数1~3の直鎖状アルキル基が好ましい。nは1~5の整数を表すが、1又は2が好ましく、1が最も好ましい。X及びY

はそれぞれ独立的にフッ素原子又は水素原子を表すが、Xがフッ素原子でYが水素原子を表す場合が最も好ましい。

【0023】一般式(I)の化合物は以下のようにして製造することができる。即ち、一般式(III)

【0024】

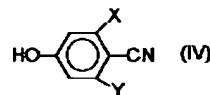
【化6】



【0025】(式中、R及びnは前述の意味を表す。)で表される4-アルコキシアルキル-2,6-ジフルオロ安息香酸を塩化チオニルとの塩素化剤で対応する酸クロリドとし、次いでこれを一般式(IV)

【0026】

【化7】



【0027】(式中、X及びYは前述の意味を表す。)で表される4-シアノフェノール又はそのフッ素置換体とピリジン等の塩基存在下に反応させることにより、一般式(I)の化合物を容易に得ることができる。あるいは一般式(III)の化合物を酸クロリドに導くことなく、直接一般式(IV)の化合物とジシクロヘキシルカルボジイミド(DCC)との縮合剤存在下に反応させることによっても得ることができる。

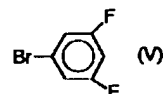
30 【0028】ここで一般式(III)の4-アルコキシアルキル-2,6-ジフルオロ安息香酸は以下のようにして製造することができる。

1) n=1の場合

式(V)

【0029】

【化8】

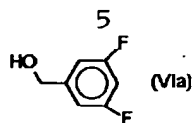


【0030】の3,5-ジフルオロ-1-プロモベンゼンから調製したグリニヤール反応剤あるいはフェニルリチウム反応剤をN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)等のホルミル化剤と反応させ、次いで水素化ホウ素ナトリウム等の還元剤で処理することにより式(VI

a)

【0031】

【化9】

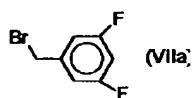


【0032】の3, 5-ジフルオロベンジルアルコールを得る。あるいは式(VIa)の化合物はグリニヤール反応剤又はフェニルリチウム反応剤を、ホルミル化剤に換えてホルムアルデヒドと反応させることにより1工程で得ることもできる。

【0033】この式(VIa)の化合物を臭素化して得られた式(VIIa)

【0034】

【化10】



【0035】の3, 5-ジフルオロベンジルブロミドに、一般式(VIIIa)

【0036】

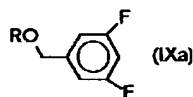
【化11】

ROM (VIIIa)

【0037】(式中、Rは前述の意味を表し、Mはナトリウムあるいはカリウムを表す。)で表されるアルカリ金属アルコールを反応させることにより、一般式(IXa)

【0038】

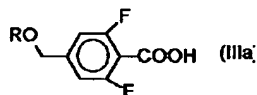
【化12】



【0039】(式中、Rは前述の意味を表す。)で表される1-アルコキシメチル-3, 5-ジフルオロベンゼンを得る。これをブチルリチウム等のアルキルリチウムでリチオ化した後、二酸化炭素と反応させることにより一般式(III)においてn=1の化合物である一般式(IIIa)

【0040】

【化13】



【0041】(式中、Rは前述の意味を表す。)の4-アルコキシメチル-2, 6-ジフルオロ安息香酸を得ることができる。あるいは一般式(IIIa)の化合物は一般式(VI)の3, 5-ジフルオロベンジルアルコールをアルコールとした後、式(VIIIb)

【0042】

【化14】

R-W (VIIIb)

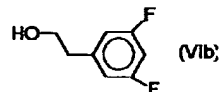
【0043】(式中、Rは前述の意味を表し、Wは塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、P-トルエンスルホニル基等の脱離基を表す。)で表される化合物と反応させることによっても得ることができる。

2) n=2の場合

1)において、グリニヤール反応剤又はフェニルリチウム反応剤を、ホルミル化剤に換えてエチレンオキシドと触媒存在下に反応させることにより、式(VIb)

【0044】

【化15】

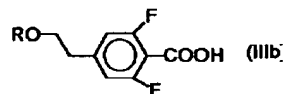


20

【0045】の2-(3, 5-ジフルオロ)フェニルエタノールを得る。あるいは式(VIb)の化合物は、式(VIa)の化合物あるいは式(VIIa)の化合物から通常の炭素鎖伸張反応により容易に得ることもできる。この式(VIb)の化合物から、1)と同様にして、一般式(III)においてn=2の化合物である一般式(IIIb)

30 【0046】

【化16】



【0047】(式中、Rは前述の意味を表す。)の化合物を得ることができる。以下、同様にしてn≧3の場合の化合物も得ることができる。

【0048】上記製造方法により斯くして製造された一般式(I)で表される化合物の代表例を第1表に掲げる。

40

【0049】

【表1】

第1表 一般式(I)の化合物の相転移温度

No.	化 合 物	相転移温度
I-1		Cr 87 I
I-2		Cr 118 I

【0050】(表中、Crは結晶相を、Iは等方性液体相をそれぞれ表す。相転移温度は「℃」である。)

前述の一般式(C)の化合物に対する本発明の一般式(I)の化合物の構造的な特徴は、側鎖基としてアルキル基に換えて、アルコキシアルキル基を有することにある。側鎖としてアルコキシアルキル基を有するような化合物は以前から多く知られており、対応する側鎖がアルキル基の化合物と比較して種々の特徴を有することも報告されているが、例えば一般式(C)の化合物のような強P型の化合物の側鎖に導入した例はほとんど知られていない。本化合物においてはその構造にこの特徴を与えることにより、前記の課題の解決を可能としたものである。

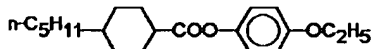
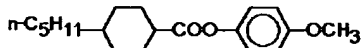
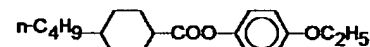
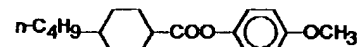
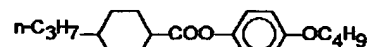
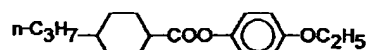
【0051】また、第1表からわかるように一般式(I)で表される化合物は単独ではネマチック液晶性を示さない。しかしながら、ホスト液晶組成物に添加した場合のネマチック相上限温度(T_{N-I})の降下度合いは前述の一般式(C)の化合物の場合と同程度で置換フッ素数の少ない一般式(A)の化合物の場合と比較してもあまり変わらない。従って、他の液晶化合物との混合物の状態で、特にTN型やSTN型といった電界効果型表示セルの材料として、好適に用いることができる。

【0052】本発明の一般式(I)の化合物を液晶組成物の成分として用いることによる優れた効果を以下に示す。n型液晶からなる以下の組成のホスト液晶組成物(H)

【0053】

【化17】

*



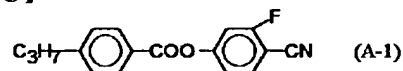
20

【0054】(等量混合物)を調製した。ホスト液晶(H)のネマチック相上限温度(T_{N-I})は72.5℃でその融点は17℃である。このホスト液晶(H)の電気光学的特性を測定したところ、誘電率異方性($\Delta\epsilon$)は-1.3であり、屈折率異方性(Δn)は0.085であった。

30 【0055】このホスト液晶(H)の90重量%及び前述の汎用強P化合物である前記の一般式(A)で表される式(A-1)

【0056】

【化18】



40 【0057】の化合物10重量%からなる液晶組成物(H-A)のネマチック相上限温度(T_{N-I})ならびに電気光学的特性は以下の通りであった。

ネマチック相上限温度(T_{N-I}): 65.5℃

閾値電圧(V_{th}): 2.38V

誘電率異方性($\Delta\epsilon$): 3.00

屈折率異方性(Δn): 0.093

応答時間(τ): 54.1m秒

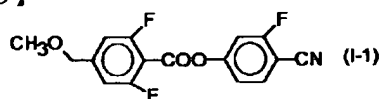
ここで、閾値電圧ならびに応答時間はセル厚8μmのTNセルに封入して測定した値であり、応答時間は立ち上がり時間(τ_r)と立ち下がり時間(τ_d)が等しくなるような電圧印加時の測定値である。

50 【0058】次に第1表に示された本発明の式(I-

1)

【0059】

【化19】



【0060】の化合物をホスト液晶(H)に同量(10重量%)加えて液晶組成物(H-1)を調製した。この(H-1)のネマチック相上限温度(T_{N-I})は62.8℃で(H-A)よりわずかに低くなった。同様にして測定した電気光学的特性は以下の通りであった。

【0061】

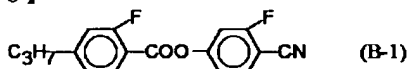
閾値電圧(V_{th}): 2.03V誘電率異方性($\Delta\epsilon$): 3.37屈折率異方性(Δn): 0.088応答時間(τ): 57.4m秒

従って、誘電率異方性($\Delta\epsilon$)が10%以上大きくなり、それとともなって閾値電圧(V_{th})が0.35Vも低減されていることがわかる。また、そのわりに応答は遅くなっていない。

【0062】これに対して、前述の一般式(B)で表される化合物である式(B-1)

【0063】

【化20】



【0064】の化合物をホスト液晶(H)に同量(10重量%)加えて液晶組成物(H-B)を調製した。この(H-B)のネマチック相上限温度(T_{N-I})は64.1℃で(H-A)よりわずかに低い、(H-1)よりはわずかに高くなった。同様にして測定した電気光学的特性は以下の通りであった。

【0065】

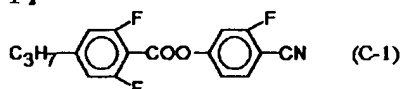
閾値電圧(V_{th}): 2.30V誘電率異方性($\Delta\epsilon$): 3.40屈折率異方性(Δn): 0.091応答時間(τ): 53.7m秒

従って、応答時間は(H-A)と比較しても改善されているが、閾値電圧は(H-A)と比較してもわずかに低減されておらず、(H-1)には遙かに及ばないことがわかる。

【0066】さらに、前述の一般式(C)で表される化合物である式(C-1)

【0067】

【化21】



【0068】の化合物をホスト液晶(H)に同量(10重量%)加えて液晶組成物(H-C)を調製した。この(H-C)のネマチック相上限温度(T_{N-I})は63.0℃で(H-1)とほとんど同程度であった。同様にして測定した電気光学的特性は以下の通りであった。

【0069】

閾値電圧(V_{th}): 2.15V誘電率異方性($\Delta\epsilon$): 3.51屈折率異方性(Δn): 0.08910 応答時間(τ): 64.2m秒

(H-C)の誘電率異方性は非常に大きく、そのために閾値電圧は(H-A)や(H-B)と比較して大きく改善されている。しかしながら、(H-1)と比較するとより大きい誘電率異方性を有するにもかかわらず、その閾値電圧は(H-1)より0.1V以上高くその低減効果において及ばないことがわかる。さらに、その応答は(H-1)と比較して7m秒、(H-A)よりは10m秒も遅くなっていることがわかる。

【0070】以上から本発明の(I)の化合物が従来の強p型安息香酸フェニル誘導体と比較して、優れた閾値電圧の低減効果を有し、さらに応答性にも優れることが明らかである。

【0071】従って、一般式(I)の化合物は、イ)閾値電圧が低く低電圧駆動が可能であり、ロ)温度範囲が広く、ハ)特にSTN表示用として好適な液晶組成物を調製するうえにおいて非常に有用であることがわかる。本発明はこのように一般式(I)の化合物を含有する液晶組成物、特にSTN表示用液晶組成物を提供するものである。

30 【0072】このように、一般式(I)で表される化合物と混合して使用することのできるネマチック液晶化合物の好ましい代表例としては、例えば、安息香酸フェニル誘導体、シクロヘキサンカルボン酸フェニル誘導体、シクロヘキサンカルボン酸ビフェニル-4-イル誘導体、シクロヘキサンカルボニルオキシ安息香酸フェニル誘導体、シクロヘキシル安息香酸フェニル誘導体、シクロヘキシル安息香酸シクロヘキシル誘導体、ビフェニル誘導体、シクロヘキシルベンゼン誘導体、テルフェニル誘導体、ビシクロヘキサン誘導体、4-シクロヘキシルビフェニル誘導体、4-フェニルビシクロヘキサン誘導体、テルシクロヘキサン誘導体、1,2-ジシクロヘキシルエタン誘導体、1,2-ジフェニルエタン誘導体、1,2-ジフェニルエチン誘導体、(2-シクロヘキシルエチル)ベンゼン誘導体、4-フェネチルビシクロヘキサン誘導体、4-(2-シクロヘキシルエチル)ビフェニル誘導体、1-(4-フェニル)シクロヘキシル-2-シクロヘキシルエタン誘導体、1-(4-シクロヘキシルフェニル)-2-フェニルエチン誘導体、フェニルピリミジン誘導体、(4-ビフェニル-4-イル)ピリミジン誘導体、フェニルピリジン誘導体、(4-ビフ

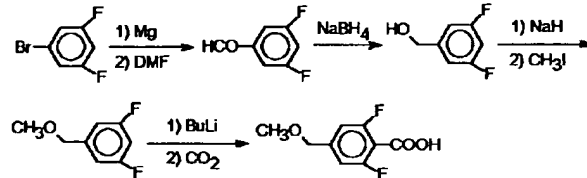
11

エニル-4-イル)ピリジン誘導体、などを挙げることができる。

【0073】

【実施例】以下に本発明の実施例を示し、本発明を更に説明する。しかし、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0074】なお、相転移温度の測定は温度調節ステージを備えた偏光顕微鏡および示差走査熱量計(DSC)を併用して行った。また、化合物の構造は核磁気共鳴ス*



【0077】(1-a) 3,5-ジフルオロベンズアルデヒドの合成

マグネシウム28gをテトラヒドロフラン60mlに懸濁させ、3,5-ジフルオロ-1-ブロモベンゼン200gのテトラヒドロフラン800ml溶液を溶媒が穏やかに還流する速度で滴下した。滴下後、さらに室温で1時間攪拌し、N,N-ジメチルホルムアミド84gを滴下した。滴下後、さらに室温で1時間攪拌後、10%塩酸1000mlを加え、1時間攪拌した。酢酸エチル1000mlで抽出し、飽和食塩水で2回洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を溜去し、3,5-ジフルオロベンズアルデヒド129gを得た。

(1-b) 3,5-ジフルオロベンジルアルコールの合成

水素化ホウ素ナトリウム21gをエタノール80mlに懸濁(一部溶解)し、3,5-ジフルオロベンズアルデヒド129gのエタノール390ml溶液を氷冷温で滴下した。滴下後さらに1時間攪拌し、溶媒を溜去し、水400mlを加えた。酢酸エチル700mlで抽出し、水、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を溜去し、3,5-ジフルオロベンジルアルコール118gを得た。

(1-c) 3,5-ジフルオロ-1-メトキシメチルベンゼンの合成

水素化ナトリウム38gをテトラヒドロフラン150mlに懸濁し、3,5-ジフルオロベンジルアルコール118gのテトラヒドロフラン470ml溶液を室温で滴※

12

*ベクトル($^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、 $^{19}\text{F-NMR}$)、赤外共鳴スペクトル(IR)、質量スペクトル(MS)等により確認した。

【0075】以下、「%」は『重量%』を表す。

(実施例1) 2,6-ジフルオロ-4-メトキシメチル安息香酸の合成

【0076】

【化22】

※下した、滴下後さらに1時間攪拌し、ヨウ化メチル138gのテトラヒドロフラン550ml溶液を氷零下、20℃以下を保つ速度で滴下した。滴下後室温でさらに1時間攪拌し、砕いた氷に注いだ。ヘキサン500mlで抽出し、飽和食塩水で2回洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。蒸留により精製(63℃/16mmHg)し、3,5-ジフルオロ-1-メトキシメチルベンゼン102gを得た。

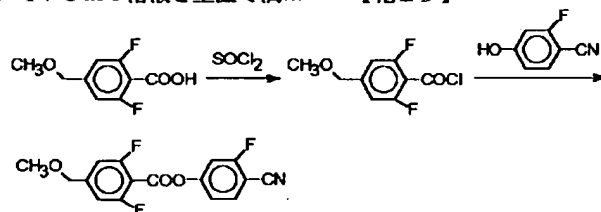
(1-d) 2,6-ジフルオロ-4-メトキシメチル安息香酸の合成

3,5-ジフルオロ-1-メトキシメチルベンゼン100gをテトラヒドロフラン800mlに溶解し、-60℃に冷却した。内温が-40℃以下を保つ速度で、n-ブチルリチウムのヘキサン溶液(1.59mol/l)400mlを滴下し、滴下後さらに1時間攪拌した。この溶液中に、内温が-40℃以下を保つ速度で炭酸ガスを吹き込んだ。反応が終了し、もはや発熱がみられなくなった後、さらに1時間攪拌し、室温に戻した。10%塩酸280mlを加え、酢酸エチル800mlで抽出し、飽和食塩水で2回洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を溜去し、2,6-ジフルオロ-4-メトキシメチル安息香酸126gを得た。

(実施例2) 2,6-ジフルオロ-4-メトキシメチル安息香酸3-フルオロ-4-シアノフェニル(1-1)の合成

【0078】

【化23】



【0079】(2-a) 2,6-ジフルオロ-4-メ★50★トキシメチル安息香酸クロリドの合成

13

2, 6-ジフルオロ-4-メトキシメチル安息香酸100gをジクロロメタン400mlに溶解し、塩化チオニル89gおよびピリジン2mlを加え、6時間加熱還流させた。溶媒を溜去し、2, 6-ジフルオロ-4-メトキシメチル安息香酸クロリド119gを得た。

(2-b) 2, 6-ジフルオロ-4-メトキシメチル安息香酸3-フルオロ-4-シアノフェニルの合成

2, 6-ジフルオロ-4-メトキシメチル安息香酸クロリド43gおよび3-フルオロ-4-シアノフェノール27gをジクロロメタン280mlに溶解し、ピリジン23gを室温で滴下した。滴下後さらに1時間攪拌し、10%塩酸280mlを加えた。有機層を分離し、水、飽和炭酸水素ナトリウム、水、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を溜去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(トルエン)で精製し、さらにエタノールから再結晶して2, 6-ジフルオロ-4-メトキシメチル安息香酸3-フルオロ-4-シアノフェニル38gを得た。

【0080】同様に以下の化合物を得た。

2, 6-ジフルオロ-4-メトキシメチル安息香酸4-シアノフェニル

2, 6-ジフルオロ-4-メトキシメチル安息香酸3, 5-ジフルオロ-4-シアノフェニル

2, 6-ジフルオロ-4-エトキシメチル安息香酸4-シアノフェニル

2, 6-ジフルオロ-4-エトキシメチル安息香酸3-フルオロ-4-シアノフェニル

2, 6-ジフルオロ-4-エトキシメチル安息香酸3, 5-ジフルオロ-4-シアノフェニル

2, 6-ジフルオロ-4-プロポキシメチル安息香酸4-シアノフェニル

2, 6-ジフルオロ-4-プロポキシメチル安息香酸3-フルオロ-4-シアノフェニル

2, 6-ジフルオロ-4-プロポキシメチル安息香酸3, 5-ジフルオロ-4-シアノフェニル

2, 6-ジフルオロ-4-ブトキシメチル安息香酸4-シアノフェニル

2, 6-ジフルオロ-4-ブトキシメチル安息香酸3-フルオロ-4-シアノフェニル

2, 6-ジフルオロ-4-ブトキシメチル安息香酸3, 5-ジフルオロ-4-シアノフェニル

(実施例3) 2, 6-ジフルオロ-4-(2-メトキシエチル)安息香酸3-フルオロ-4-シアノフェニルの合成

25gの2, 6-ジフルオロ-4-メトキシエチル安息香酸クロリド(この化合物は実施例(1-a)において、N, N-ジメチルホルムアミドに換えて、ジクロロ銅(I)リチウム存在下にエチレンオキシドと反応させ、次いで(1-c)以下と同様に合成した。)および3-フルオロ-4-シアノフェノール14gをジクロロ

14

メタン200mlに溶解し、ピリジン14gを室温で滴下した。滴下後さらに1時間攪拌し、10%塩酸200mlを加えた。有機層を分離し、水、飽和炭酸水素ナトリウム、水、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を溜去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(トルエン)で精製し、さらにエタノールから再結晶し、2, 6-ジフルオロ-4-メトキシエチル安息香酸3-フルオロ-4-シアノフェニル28gを得た。

10 【0081】同様に以下の化合物を得た。

2, 6-ジフルオロ-4-メトキシエチル安息香酸4-シアノフェニル

2, 6-ジフルオロ-4-メトキシエチル安息香酸3, 4-ジフルオロ-4-シアノフェニル

2, 6-ジフルオロ-4-メトキシプロピル安息香酸4-シアノフェニル

2, 6-ジフルオロ-4-メトキシプロピル安息香酸3-フルオロ-4-シアノフェニル

2, 6-ジフルオロ-4-メトキシプロピル安息香酸3, 4-ジフルオロ-4-シアノフェニル

2, 6-ジフルオロ-4-メトキシブチル安息香酸4-シアノフェニル

2, 6-ジフルオロ-4-メトキシブチル安息香酸3-フルオロ-4-シアノフェニル

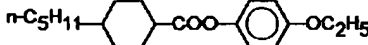
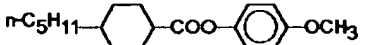
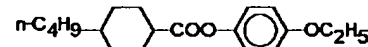
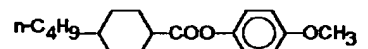
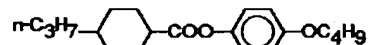
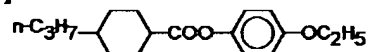
2, 6-ジフルオロ-4-メトキシブチル安息香酸3, 4-ジフルオロ-4-シアノフェニル

(実施例4) 液晶組成物の調製

n型液晶からなる以下の組成のホスト液晶組成物(H)

【0082】

30 【化24】



【0083】(等量混合物)を調製した。ホスト液晶(H)のネマチック相上限温度(T_{N-I})は72.5℃でその融点は17℃である。このホスト液晶(H)の電気光学的特性を測定したところ、誘電率異方性($\Delta\epsilon$)は-1.3であり、屈折率異方性(Δn)は0.085であった。

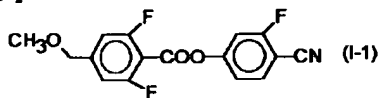
【0084】次にこのホスト液晶(H)の90%に実施例2で得られた本発明の式(I-1)

50

15

【0085】

【化25】



【0086】の化合物を10%添加して液晶組成物(H-1)を調製した。この(H-1)のネマチック相上限温度(T_{N-I})は62.8℃で、同様にして測定した電気光学的特性は以下の通りであった。

【0087】

閾値電圧(V_{th}): 2.03V
 誘電率異方性($\Delta\epsilon$): 3.37
 屈折率異方性(Δn): 0.088
 応答時間(τ): 57.4m秒

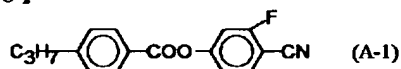
ここで、閾値電圧ならびに応答時間はセル厚8 μ mのTNセルに封入して測定した値であり、応答時間は立ち上がり時間(τ_r)と立ち下がり時間(τ_d)が等しくなるような電圧印加時の測定値である。

【0088】従って、わずか10%の添加にもかかわらず大きな誘電率異方性($\Delta\epsilon$)を得ることができ、それによっても閾値電圧(V_{th})が約2Vと低く、低電圧駆動が可能となっていることがわかる。また、応答も比較的高速である。

(比較例1)ホスト液晶組成物(H)の90%及び前述の汎用強p化合物である一般式(A)で表される式(A-1)

【0089】

【化26】



【0090】の化合物10%からなる液晶組成物(H-A)を調製した。(H-A)のネマチック相上限温度(T_{N-I})ならびに電気光学的特性は以下の通りであった。

ネマチック相上限温度(T_{N-I}): 65.5℃

閾値電圧(V_{th}): 2.38V
 誘電率異方性($\Delta\epsilon$): 3.00
 屈折率異方性(Δn): 0.093
 応答時間(τ): 54.1m秒

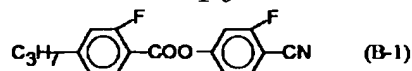
従って(H-1)と比較すると、ネマチック相上限温度(T_{N-I})はわずかに高く、応答もわずかに高速であるものの、誘電率異方性($\Delta\epsilon$)が小さくなり、それによっても、閾値電圧(V_{th})が0.35Vも高くなっていることがわかる。

(比較例2)ホスト液晶組成物(H)の90%及び前述の一般式(B)で表される式(B-1)

【0091】

【化27】

16



【0092】の化合物10%からなる液晶組成物(H-B)を調製した。(H-B)のネマチック相上限温度(T_{N-I})ならびに同様にして測定した電気光学的特性は以下の通りであった。

【0093】

ネマチック相上限温度(T_{N-I}): 64.1℃

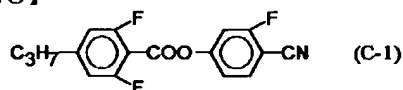
10 閾値電圧(V_{th}): 2.30V
 誘電率異方性($\Delta\epsilon$): 3.40
 屈折率異方性(Δn): 0.091
 応答時間(τ): 53.7m秒

従って、ネマチック相上限温度(T_{N-I})は(H-1)よりわずかに高くなり、応答時間は(H-A)と比較しても改善されている。しかしながら、閾値電圧は(H-A)と比較してもわずかに低減されておらず、(H-1)には遙かに及ばないことがわかる。

(比較例3)ホスト液晶組成物(H)の90%及び前述の一般式(C)で表される式(C-1)

【0094】

【化28】



【0095】の化合物10%からなる液晶組成物(H-C)を調製した。(H-C)のネマチック相上限温度(T_{N-I})ならびに同様にして測定した電気光学的特性は以下の通りであった。

30 【0096】

ネマチック相上限温度(T_{N-I}): 63.0℃

閾値電圧(V_{th}): 2.15V
 誘電率異方性($\Delta\epsilon$): 3.51
 屈折率異方性(Δn): 0.089
 応答時間(τ): 64.2m秒

この(H-C)の誘電率異方性は非常に大きく、そのために閾値電圧は(H-A)や(H-B)と比較して大きく改善されている。しかしながら、その誘電率異方性が(H-1)と比較してもより大きいにもかかわらず、その閾値電圧は(H-1)より0.1V以上高く、その低減効果において及ばないことがわかる。さらに、その応答は(H-1)と比較して7m秒、(H-A)よりは10m秒も遅くなっていることがわかる。また、(H-C)のネマチック相上限温度(T_{N-I})は63.0℃で(H-1)とほとんど同程度であった。

【0097】以上から本発明の一般式(I)の化合物が従来の強p型安息香酸フェニル誘導体と比較して、優れた閾値電圧の低減効果を有し、さらに応答性にも優れることが明らかである。

50 【0098】

【発明の効果】本発明に係わる一般式(Ⅰ)で表される化合物は、実施例に示したように本発明の提供する製造方法に基づき、工業的にも容易に製造することが可能であり、熱、光、水に対し化学的に安定である。また、現在汎用のホスト液晶組成物に添加してもその温度範囲を大きく降下させることはなく、容易に温度範囲が広い液晶組成物を調製することができる。

【0099】しかも一般式(Ⅰ)の化合物は誘電率異方性が極めて大きく、それを添加することによりその閾値電圧を低減することができ、その効果は対応するアルキル側鎖を有する化合物と比較してもより優れている。

【0100】従って、温度範囲が広く、安定で、かつ低電圧駆動が可能な、特にSTN表示用液晶材料として極めて有用である。